

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 217 064 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

26.06.2002 Patentblatt 2002/26

(51) Int Cl.7: **C11D 1/72, C11D 1/825,**

C11D 1/83

(21) Anmeldenummer: **01129798.3**

(22) Anmeldetag: **14.12.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **21.12.2000 DE 10063762**

(71) Anmelder: **Cognis Deutschland GmbH & Co. KG
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **Hübner, Norbert, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**
- **Westfechtel, Alfred, Dr.
40724 Hilden (DE)**
- **Behler, Angsgar, Dr.
46240 Bottrop (DE)**

(54) **Nichtionische Tenside**

(57) Vorgeschlagen werden nichtionische Tenside der Formel (I),



in der R^1 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 5 bis 10 steht, mit der Maßgabe, dass die Iodzahl der Stoffe im Bereich von 20 bis 50 liegt.

EP 1 217 064 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel und betrifft speziell ungesättigte Fettalkoholpolyglykoether, Detergengemische, die diese enthalten sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Waschmitteln.

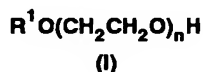
Stand der Technik

[0002] Im Laufe der letzten Jahre haben flüssige bzw. geformige Waschmittel einen nicht unbeträchtlichen Marktanteil erobert, da sie im Vergleich zu Pulverprodukten schon bei niedrigen Temperaturen eingesetzt sowie einfacher gelagert und dosiert werden können. Zur Herstellung derartiger Produkte werden verstärkt nichtionischer Tenside benötigt, da diese im Gegensatz zu anionischen Tensiden eine inverse Löslichkeit zeigen, d.h. bei niedrigen Temperaturen besser löslich sind als bei hohen Temperaturen. Den genannten Vorteilen steht jedoch nachteilig gegenüber, dass sich Flüssigprodukte im wesentlichen nur für die Reinigung schwach verschmutzte Wäsche eignen. Insbesondere hartnäckige Verschmutzungen, wie Make-up oder Lippenstift lassen sich mit gängigen nichtionischen Tensiden, zumal bei Temperaturen um 30 °C praktisch nicht entfernen.

[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue nichtionische Tenside zur Verfügung zu stellen, die bei niedrigen Waschetemperaturen zwar hinreichend gut löslich sind, jedoch gerade an den genannten schwierigen Verschmutzungen eine verbesserte Waschleistung zeigen.

Beschreibung der Erfindung

[0004] Gegenstand der Erfindung sind neue nichtionische Tenside der Formel (I),



in der R^1 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 5 bis 10 steht, mit der Maßgabe, dass die Iodzahl der Stoffe im Bereich von 20 bis 50 liegt.

[0005] Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Stoffe, insbesondere in Kombination mit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und/oder Alkylethersulfaten, im Vergleich zu nichtionischen Tensiden des Stands der Technik vor allem bei Lippenstift- und Kosmetikverschmutzungen eine überlegene Waschleistung besitzen.

Nichtionische Tenside

[0006] Bei den neuen nichtionischen Tensiden handelt es sich um Fettalkoholpolyglykoether, die sich durch die vorteilhafte Kombination von spezieller Kettenlängenverteilung, Iodzahl (also Grad der Ungesättigtheit) und Ethoxylierungsgrad auszeichnen. Vorzugsweise folgen die Tenside der Formel (I), in der R^1 die folgende Kettenlängenverteilung aufweist:

C ₁₆ -gesättigt	55 bis 65 Gew.-%
C ₁₈ -gesättigt	2 bis 10 Gew.-%
C ₁₈ -einfach ungesättigt	25 bis 30 Gew.-%
C ₁₈ -zweifach ungesättigt	1 bis 5 Gew.-%

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit geringen Mengen an kürzerkettigen und/oder längerkettigen Homologen zu 100 Gew.-% ergänzen. Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel (I), in der R^1 die folgende Kettenlängenverteilung aufweist:

C ₁₆ -gesättigt	60 Gew.-%
C ₁₈ -gesättigt	5 Gew.-%

(fortgesetzt)

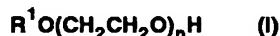
C ₁₈ -einfach ungesättigt	28 G w.-%
C ₁₈ -zweifach ungesättigt	3 Gew.-%

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit geringen Mengen an kürzerkettigen und/oder längerkettigen Homologen zu 100 Gew.-% ergänzen. Fettalkoholpolyglykoether der Formel (I) können in an sich bekannter Weise, d.h. durch Ethoxylierung der entsprechenden ungesättigten Fettalkohole erhalten werden. Dabei ist es möglich, eine entsprechende Kettenlängenverteilung durch Ausmischen verschiedener Alkohole einzustellen, einfacher ist es jedoch direkt vom bekannten Rohstoff Palmstearin auszugehen. In diesem Zusammenhang hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, nichtionische Tenside der Formel (I) einzusetzen, in der n für 8 steht und die eine Iodzahl im Bereich von 30 bis 40 aufweisen.

Detergensgemische

[0007] Wie schon eingangs erwähnt, besteht eine besondere Ausgestaltungsform der Erfindung darin, sich die synergistische Verstärkung der Waschkraft bei Kombination der neuen nichtionischen Tenside mit anderen oberflächenaktiven Substanzen zu Nutze zu machen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft somit Detergensgemische, enthaltend

(a) nichtionische Tenside der Formel (I),



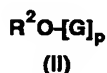
in der R¹ für einen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 5 bis 10 steht, mit der Maßgabe, dass die Iodzahl der Stoffe im Bereich von 20 bis 50 liegt, und

(b1) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder

(b2) Alkylethersulfate.

➤ Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

[0008] Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (II) folgen,



in der R² für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1 0301298 und WO 90/03977 verwiesen.

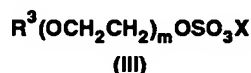
[0009] Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

[0010] Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R² kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt

sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von wenigstens 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technisch reiner $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^2 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Iso-stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

10 > Alkylethersulfate

[0011] Alkylethersulfate stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch Sulfatierung und anschließende Neutralisation der entsprechenden Fettalkoholpolyglykoether erhalten werden und dabei vorzugsweise der Formel (III) folgen,



in der R^3 für einen Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, m für Zahlen von 1 bis 5 und X für Alkali, Erdalkali, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfatierungsprodukte von Addukten von 2, 3 oder 4 Mol Ethylenoxid an Laurylalkohol, Myristylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Behenylalkohol und deren technische Gemische in Form der Natrium- und/oder Ammoniumsalze.

[0012] Dabei kann das Gewichtsverhältnis zwischen den Komponenten (a) und (b) im Bereich von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75 und insbesondere 60 : 40 bis 40 : 60 liegen.

30 Gewerbliche Anwendbarkeit

[0013] Nachdem ein besonderer Vorteil der neuen nichtionischen Tensiden in ihrer überlegenen Waschkraft gerade an den schwierigen Lippenstift- und Kosmetikanschmutzungen besteht, betrifft ein weiterer Gegenstand der Erfindung ihre Verwendung zur Herstellung von Waschmitteln, speziell solchen in flüssiger oder geförmiger Form, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% enthalten sein können.

Flüssigwaschmittel

[0014] Die im Sinne der Erfindung unter Verwendung der nichtionischen Tensidgemische erhältlichen flüssigen oder geförmigen Waschmittel können einen nicht wässrigen Anteil im Bereich von 5 bis 50 und vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% aufweisen. Im einfachsten Fall handelt es sich um wässrige Lösungen der genannten Tensidmischungen. Bei den Flüssigwaschmitteln kann es sich aber auch um im wesentlichen wasserfreie Mittel handeln. Dabei bedeutet "im wesentlichen wasserfrei" im Rahmen dieser Erfindung, dass das Mittel vorzugsweise kein freies, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenes Wasser enthält. In einigen Fällen sind geringe Menge an freiem Wasser tolerierbar, insbesondere in Mengen bis zu 5 Gew.-%.

[0015] Die Waschmittel können neben den genannten Tensiden noch weitere typische Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Lösungsmittel, Hydrotrope, Bleichmittel, Builder, Viskositätsregulatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, optische Aufheller, Soil repellants, Schauminhibitoren, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe aufweisen, unter der Voraussetzung, dass diese im wässrigen Milieu hinreichend lagerstabil sind.

Organische Lösungsmittel und Hydrotrope

[0016] Als organische Lösungsmittel kommen beispielsweise mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in Frage. Bevorzugte Alkohole sind Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie deren Gemische. Die Mittel enthalten vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Ethanol oder ein beliebiges Gemisch aus Ethanol und 1,2-Propandiol oder insbesondere aus Ethanol und Glycerin. Ebenso ist es möglich, dass die Zubereitungen entweder zusätzlich zu den monofunktionellen oder polyfunktionellen Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder allein Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200

und 2000, vorzugsweise bis 600 in Mengen von 2 bis 17 Gew.-% enthalten. Als Hydrotrop können beispielsweise Toluolsulfonat, Xylolsulfonat, Cumolsulfonat oder deren Mischungen eingesetzt werden.

Bleichmittel

[0017] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser Wasserstoffperoxid liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie Salze der Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei. Vorzugsweise sind die Zubereitungen jedoch frei von derartigen Bleichmitteln.

Builder

[0018] Geeignete Builder sind Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure sowie anorganische Phosphonsäuren, wie z.B. die neutral reagierenden Natriumsalze von 1-Hydroxyethan-1,1,-diphosphonat, die in Mengen von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% zugegen sein können.

Viskositätsregulatoren

[0019] Als Viskositätsregulatoren können beispielsweise gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie weitere polymere Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzteren gehören bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, Urethane und die Salze polymerer Polycarboxylate, beispielsweise homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise zwischen 50000 bis 120000, bezogen auf die freie Säure. Insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopo® 940 und 941 erhältlichen Polymere mit verdickender Wirkung. Die quervernetzten Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt. Die Mittel können zusätzlich etwa 5 bis 20 Gew.-% eines partiell veresterten Copolymerisats enthalten, wie es in der europäischen Patentanmeldung EP-A1 0367049 beschrieben ist. Diese partiell veresterten Polymere werden durch Copolymerisation von (a) mindestens einem C₄-C₂₈-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C₄-C₂₈-Olefin mit bis zu 20 Mol-% C₁-C₂₈-Alkylvinylethern und (b) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen im Molverhältnis 1 : 1 zu Copolymerisaten mit K-Werten von 6 bis 100 und anschließende partielle Veresterung der Copolymerisate mit Umsetzungsprodukten wie C₁-C₁₃-Alkoholen, C₈-C₂₂-Fettsäuren, C₁-C₁₂-Alkylphenolen, sekundären C₂-C₃₀-Aminen oder deren Mischungen mit mindestens einem C₂-C₄-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran sowie Hydrolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen erhalten, wobei die partielle Veresterung der Copolymerisate soweit geführt wird, daß 5 bis 50 % der Carboxylgruppen der Copolymerisate verestert sind. Bevorzugte Copolymerisate enthalten als ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid Maleinsäureanhydrid. Die partiell veresterten Copolymerisate können entweder in Form der freien Säure oder vorzugsweise in partiell oder vollständig neutralisierter Form vorliegen. Vorteilhafterweise werden die Copolymerisate in Form einer wäßrigen Lösung, insbesondere in Form einer 40 bis 50 Gew.-%igen Lösung eingesetzt. Die Copolymerisate leisten nicht nur einen Beitrag zur Primär- und Sekundärwaschleistung des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, sondern bewirken auch eine gewünschte Viskositätsminderung der konzentrierten flüssigen Waschmittel. Durch den Einsatz dieser partiell veresterten Copolymerisate werden konzentrierte wässrige Flüssigwaschmittel erhalten, die unter dem alleinigen Einfluss der Schwerkraft und ohne Einwirkung sonstiger Scherkräfte fließfähig sind. Vorzugsweise beinhalten die konzentrierten wässrigen Flüssigwaschmittel partiell veresterte Copolymerisate in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 8 bis 12 Gew.-%.

Enzyme

[0020] Als Enzym kommt ein solches aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemisch in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Sub-

tilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen und den Phosphonaten können die Mittel weiter Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat zugesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Soil repellants

[0021] Als schmutzabweisenden Polymere ("soil repellants") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/ Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Schauminhibitoren

[0022] Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Hierfür eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18} - C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Siliconen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere silicon- oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

[0023] Der pH-Wert der erfindungsgemäßen und insbesondere bevorzugten konzentrierten Mittel beträgt im allgemeinen 7 bis 10,5, vorzugsweise 7 bis 9,5 und insbesondere 7 bis 8,5. Die Einstellung höherer pH-Werte, beispielsweise oberhalb von 9, kann durch den Einsatz geringer Mengen an Natronlauge oder an alkalischen Salzen wie Natriumcarbonat oder Natriumsilicat erfolgen. Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel weisen im allgemeinen Viskositäten zwischen 150 und 10000 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel 1, 20 Umdrehungen pro Minute, 20°C). Dabei sind bei den im wesentlichen wasserfreien Mitteln Viskositäten zwischen 150 und 5000 mPas bevorzugt. Die Viskosität der wässrigen Mittel liegt vorzugsweise unter 2000 mPas und liegt insbesondere zwischen 150 und 1000 mPas.

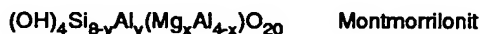
Pulverwaschmittel

[0024] Werden die erfindungsgemäßen nichtionischen Tenside zur Herstellung von Pulverwaschmitteln verwendet, so können die neben den genannten Tensiden noch weitere typische Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Builder, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Waschkraftverstärker, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Vergraugungsinhibitoren, optische Aufheller, Soil repellants, Schauminhibitoren, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe enthalten. Eine Reihe dieser Stoffklassen wurde schon im Kapitel "Flüssigwaschmittel" erläutert.

Feste Builder

[0025] Als feste Builder wird insbesondere feinkristalliner, synthetisches und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith wie Zeolith NaA in Waschmittelliquidität eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühtrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihr rH-rst llung noch feucht, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird,

kann diese geringe Zusatz an nichtionischen Tensiden als Stabilisator enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder thoxylierte Isotridecanol. Geeignete Zeolithen weisen in mittlerer Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Geeignete Substitut bzw. Teilsubstitut für Zeolith sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A1 0164514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate sind solche, in denen M in der allgemeinen Formel für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch γ -Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. Die erfindungsgemäßen Pulverwaschmittel enthalten als feste Builder vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate, wobei Mischungen von Zeolith und kristallinen Schichtsilicaten in einem beliebigen Verhältnis besonders vorteilhaft sein können. Insbesondere ist es bevorzugt, daß die Mittel 20 bis 50 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate enthalten. Besonders bevorzugte Mittel enthalten bis 40 Gew.-% Zeolith und insbesondere bis 35 Gew.-% Zeolith, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche amorphe Silicate; vorzugsweise werden sie in Kombination mit Zeolith und/oder kristallinen Schichtsilicaten eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind dabei Mittel, welche vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis (Modul) $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, enthalten. Der Gehalt der Mittel an amorphen Natriumsilicaten beträgt dabei vorzugsweise bis 15 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%. Auch Phosphate wie Triphosphosphate, Pyrophosphate und Orthophosphate können in geringen Mengen in den Mitteln enthalten sein. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der Phosphate in den Mitteln bis 15 Gew.-%, jedoch insbesondere 0 bis 10 Gew.-%. Außerdem können die Mittel auch zusätzlich Schichtsilicate natürlichen und synthetischen Ursprungs enthalten. Derartige Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE-C1 2334899, EP-A1 0026529 und DE-A1 3526405 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln



mit $x = 0$ bis 4, $y = 0$ bis 2, $z = 0$ bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na^+ und Ca^{2+} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus US 3,966,629, US 4,062,647, EP-A 0026529 und EP-A 0028432 bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymer Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Der Einsatz polymerer Polycarboxylate ist nicht zwingend erforderlich. Falls jedoch polymer Polycarboxylate eingesetzt werden, so sind Mittel bevorzugt, welche biologisch abbaubar polymer, beispielsweise polymere, die als Monomere Acrylsäure und Maleinsäure bzw. der Salze sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Acrylsäure und 2-Alkylallylsulfonsäure

bzw. der n Salz sowie Zuckerderivate enthält n. Insbesondere sind Terpolymere bevorzugt, die nach der Lehre der deutschen Patentanmeldungen DE-A1 4221381 und DE-A1 4300772 erhalten werden. Weitere geeignete Buildsubstanzen sind Polyacetal, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A1 0280223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucuronsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Bleichaktivatoren

[0026] Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit Wasserstoffperoxid organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethyldiamin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

Vergrauungsinhibitoren

[0027] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel.

Optische Aufheller

[0028] Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Beispiele

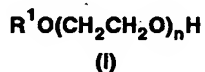
[0029] Die Waschleistung von drei verschiedenen gelförmigen Zubereitungen wurde in einer Waschmaschine vom Typ Miele 918 gegenüber verschiedenen Anschmutzungen und Geweben untersucht. Die Flottenbelastung betrug 3,5 kg Standardwäsche, die Waschtemperatur 30 °C (30 min Feinwaschprogramm), die Wasserhärte 16 °dH. Die Zubereitungen wurden in einer Konzentration von 3 g/l eingesetzt und die Waschleistung photometrisch gegen einen Weisstandard (Bariumsulfat) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Beispiel 1 ist erfindungsgemäß, die Beispiele V1 und V2 dienen zum Vergleich. Eine Abweichung von 3 Remissionseinheiten gilt als signifikant.

Tab II 1

Zusammensetzung und Performance von Waschmittelgelen (Mengenangaben als Gew.-%)			
Zusammensetzung / Performance	1	V1	V2
Palmstearylalkohol+8EO (IZ = 37)	25	-	-
Cetylstearylalkohol+8EO (IZ = 52)	-	25	-
Kokosalkohol+7EO	-	-	25
Sodium Laureth Sulfate	5	5	5
Cocoglucosides	3	3	3
Lauric Acid	9	9	9
Palmitic Acid	7	7	7
Sodium Citrate	4	4	4
Wasser	ad 100		
Waschleistung [%-Rem.]			
- Staub/Hautfett auf Polyester	75	73	74
- Staub/Hautfett auf Baumwolle	72	72	71
- Staub/Hautfett auf Polyester/Baumwolle veredelt	79	78	77
- Make-up auf Polyester/Baumwolle veredelt	82	73	78
- Lippenstift auf Polyester/Baumwolle veredelt	72	64	67
- Ruß/Olivenöl auf Baumwolle	32	31	31
- Ruß/Mineralöl auf Polyester/Baumwolle veredelt	41	40	41
- Rotwein auf Baumwolle	64	63	63

Patentansprüche

1. Nichtionische Tenside der Formel (I),



in der R¹ für einen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 5 bis 10 steht, mit der Maßgabe, dass die Iodzahl der Stoffe im Bereich von 20 bis 50 liegt.

2. Nichtionische Tenside nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ folgende Kettenlängenverteilung aufweist:

C ₁₆ -gesättigt	55 bis 65 Gew.-%
C ₁₈ -gesättigt	2 bis 10 Gew.-%
C ₁₈ -einfach ungesättigt	25 bis 30 Gew.-%
C ₁₈ -zweifach ungesättigt	1 bis 5 Gew.-%

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit geringen Mengen an kürzerkettigen und/oder längerkettigen Homologen zu 100 Gew.-% ergänzen.

3. Nichtionische Tenside nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ folgende Ketten-

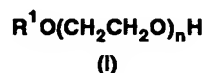
längere Verteilung aufweist:

C ₁₆ -gesättigt	60 Gew.-%
C ₁₈ -gesättigt	5 Gew.-%
C ₁₈ -einfach ungesättigt	28 Gew.-%
C ₁₈ -zweifach ungesättigt	3 Gew.-%

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit geringen Mengen an kürzerkettigen und/oder längerkettigen Homologen zu 100 Gew.-% ergänzen.

4. Nichtionische Tenside, nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sich R¹ von Rohstoff Palmstearin ableitet.
5. Nichtionische Tenside nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass n für 8 steht.
6. Nichtionische Tenside nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Iodzahl im Bereich von 30 bis 40 aufweisen.
7. Detergensgemische, enthaltend

(a) nichtionische Tenside der Formel (I),

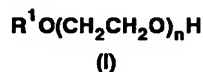


in der R¹ für einen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 5 bis 10 steht, mit der Maßgabe, dass die Iodzahl der Stoffe im Bereich von 20 bis 50 liegt, und

(b) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside.

8. Detergensgemische, enthaltend

(a) nichtionische Tenside der Formel (I);



in der R¹ für einen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 5 bis 10 steht, mit der Maßgabe, dass die Iodzahl der Stoffe im Bereich von 20 bis 50 liegt, und

(b) Alkylethersulfate.

9. Verwendung von nichtionischen Tensiden nach Anspruch 1 zur Herstellung von Waschmitteln.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Waschmittel in flüssiger oder geförmiger Form vorliegen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 9798

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (InCL.7)
X	US 3 985 670 A (BERG MARKUS ET AL) 12. Oktober 1976 (1976-10-12)	1,6,9,10	C11D1/72 C11D1/825 C11D1/83
Y	* Ansprüche * * Beispiele 1,2,5 * * Spalte 4, Zeile 48 - Zeile 51 *	4	
X	US 4 153 570 A (HENNEMANN MANFRED ET AL) 8. Mai 1979 (1979-05-08)	1,5,8-10	
Y	* Ansprüche 1,8,9 * * Beispiele 1-5 * * Spalte 7, Zeile 25 - Zeile 30 *	4	
X	US 4 547 306 A (HASE CHRISTIAN ET AL) 15. Oktober 1985 (1985-10-15)	1,8,9	
Y	* Spalte 9, Zeile 9 - Zeile 10 * * Spalte 4, Zeile 27 - Zeile 28 * * Beispiele 4,8,9,16,21 * * Ansprüche 1,3 *	4	
X	US 3 956 155 A (SCHWUGER MILAN JOHANN) 11. Mai 1976 (1976-05-11)	1,9,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (InCL.7)
Y	* Beispiele 3,4 *	4	C11D C07C
X	US 4 064 063 A (ALDER WILFRIED ET AL) 20. Dezember 1977 (1977-12-20)	1,9	
Y	* Tabelle II *	4	
X	US 4 661 281 A (SEITER WOLFGANG ET AL) 28. April 1987 (1987-04-28)	1,9	
Y	* Anspruch 1 * * Beispiele *	4	
Y	US 5 700 386 A (CREEDON MICHAEL TIMOTHY ET AL) 23. Dezember 1997 (1997-12-23) * Spalte 9, Zeile 55 - Spalte 10, Zeile 19 *	4	
-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchanon		Abchlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		4. April 2002	
		Prüfer	
		Neys, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03.82) (P/C4/03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 9798

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	DE 39 06 766 A (HENKEL KGAA) 6. September 1990 (1990-09-06) * Ansprüche 1-4 * * Beispiele 1,2,4 *	7	
Y	DE 195 43 990 A (HENKEL KGAA) 28. Mai 1997 (1997-05-28) * Ansprüche 1-4 * * Beispiele 2-5 * * Seite 4, Zeile 1 - Zeile 14 *	7	
A	US 4 992 263 A (TESMANN HOLGER ET AL) 12. Februar 1991 (1991-02-12) * Ansprüche 1-20 * * Beispiele 2-10 * * Spalte 2, Zeile 37 - Spalte 3, Zeile 33 *	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. April 2002	Prüfer Neys, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist O : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03/02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 9798

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-04-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3985670 A	12-10-1976	DE 2327857 A1	02-01-1975
		AT 343247 B	10-05-1978
		AT 451774 A	15-09-1977
		BE 815670 A1	29-11-1974
		CH 597344 A5	31-03-1978
		FR 2239500 A1	28-02-1975
		FR 2231743 A1	27-12-1974
		GB 1462912 A	26-01-1977
		IT 1014274 B	20-04-1977
		JP 50022811 A	11-03-1975
		NL 7406004 A	03-12-1974
		SE 419451 B	03-08-1981
		SE 7405961 A	02-12-1974
		ZA 7403497 A	28-05-1975
US 4153570 A	08-05-1979	DE 2703998 A1	03-08-1978
		AT 362484 B	25-05-1981
		AT 63378 A	15-10-1980
		BE 863451 A1	31-07-1978
		BR 7800576 A	12-09-1978
		CH 635365 A5	31-03-1983
		FR 2378852 A1	25-08-1978
		IT 1111403 B	13-01-1986
		NL 7800334 A	03-08-1978
		ZA 7800580 A	27-12-1978
US 4547306 A	15-10-1985	DE 3320726 A1	13-12-1984
		AT 32522 T	15-03-1988
		DE 3469364 D1	24-03-1988
		EP 0131137 A1	16-01-1985
		JP 60006793 A	14-01-1985
US 3956155 A	11-05-1976	DE 2259138 A1	06-06-1974
		AT 329508 B	10-05-1976
		AT 1006673 A	15-08-1975
		BE 808000 A1	29-05-1974
		FR 2208997 A1	28-06-1974
		GB 1449832 A	15-09-1976
		IT 999857 B	10-03-1976
		NL 7315080 A	05-06-1974
US 4064063 A	20-12-1977	DE 2431529 A1	22-01-1976
		AT 342740 B	25-04-1978
		AT 499775 A	15-08-1977
		BE 830731 A1	29-12-1975
		BR 7504116 A	29-06-1976

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 9798

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-04-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4064063	A		CH 614231 A5	15-11-1979
			ES 439020 A1	01-02-1977
			FR 2277147 A1	30-01-1976
			IT 1036412 B	30-10-1979
			JP 1208970 C	29-05-1984
			JP 51024607 A	28-02-1976
			JP 58043440 B	27-09-1983
			NL 7506565 A ,B,	05-01-1976
			ZA 7504164 A	26-05-1976
US 4661281	A	28-04-1987	DE 3424299 A1	09-01-1986
			EP 0167916 A2	15-01-1986
US 5700386	A	23-12-1997	BR 9711125 A	24-10-2000
			CA 2262710 A1	12-02-1998
			CN 1232490 A	20-10-1999
			EP 0920488 A1	09-06-1999
			JP 2000500810 T	25-01-2000
			WO 9805747 A1	12-02-1998
			US 5770558 A	23-06-1998
			ZA 9707051 A	19-02-1998
DE 3906766	A	06-09-1990	DE 3906766 A1	06-09-1990
			AT 101412 T	15-02-1994
			AU 626954 B2	13-08-1992
			AU 4626089 A	26-06-1990
			CA 2004895 A1	07-06-1990
			DE 58906948 D1	24-03-1994
			DK 101291 A	28-05-1991
			WO 9006353 A1	14-06-1990
			EP 0377807 A1	18-07-1990
			EP 0447413 A1	25-09-1991
			ES 2061894 T3	16-12-1994
			JP 4502337 T	23-04-1992
			PT 92396 A	29-06-1990
DE 19543990	A	28-05-1997	DE 19543990 A1	28-05-1997
			WO 9720018 A1	05-06-1997
			EP 0876454 A1	11-11-1998
			US 5866530 A	02-02-1999
US 4992263	A	12-02-1991	DE 3730179 A1	23-03-1989
			AU 2199488 A	23-03-1989
			BR 8804095 A	21-03-1989
			DK 446988 A	10-03-1989
			EP 0306843 A2	15-03-1989

EPO FORM P441

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

